

補助事業番号 2017M-097

補助事業名 平成29年度 大気環境下におけるグラフェン膜の超低摩擦発現に関する
研究 補助事業

補助事業者名 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 表面科学とトライボロジー
研究室 崔 峻豪

1 研究の概要

マイクロ・ナノ機械要素において、例えば、通常の液体潤滑膜が使えない微小電気機械システム(MEMS)の作動安定性・耐久性、磁気ディスクの画期的記録密度の向上、超微小金型の離形性・耐久性の改善などのために高強度かつ(サブ)ナノメートルスケールの厚さを有する極薄固体潤滑保護膜が求められている。本研究では、厚さ0.3nmの最も薄くて強い炭素系材料といわれているグラフェン膜の大気中における超低摩擦性の発現に挑戦するとともに、超微小金型、磁気ディスクのようなマイクロ機械要素のための極薄固体潤滑保護膜として応用することを目標とする。我々は、アルゴン国立研究所のErdemir博士と共同研究を行い、数百MPaの面圧条件下においてグラフェンの超潤滑性(Superlubricity, near-zero friction)を世界で初めて発見した。その研究では、グラフェンの最表面に存在する吸着層の影響で最初は0.3~0.5の摩擦係数を示すが、わずか数十サイクルの摩擦で表面の吸着層が除去され摩擦係数は0.003まで下がり安定した摩擦特性を示すことを見出した。しかしその超潤滑性は、摩擦環境が制御された特殊な条件下で発現するものであり、グラフェンを極薄固体潤滑保護膜として様々な産業で応用するためには大気環境下での超低摩擦特性・超潤滑性の発現が必須である。そこで、本研究では、今まで行ってきたグラフェンおよび非晶質硬質炭素膜のトライボロジー特性についての研究成果をもとに大気環境下においてグラフェンの超低摩擦性の発現を目指して研究を行った。

2 研究の目的と背景

本研究は、サブナノスケールの膜厚を有するグラフェン膜の大気中での超低摩擦性を発現することにより、グラフェン膜を用いた極薄固体潤滑保護膜の開発を行い、通常の液体潤滑膜が使えないMEMS分野、磁気ディスクの画期的記録密度の向上、超微小金型の離形性・耐久性の改善のための固体潤滑膜としての応用を目指すことを目的とする。

3 研究内容 (<https://sites.google.com/site/jhchoiut/jka>)

(1) 非晶質硬質炭素膜の内部構造と摩擦特性との相関に関する研究

非晶質硬質炭素膜は、成膜手法、成膜パラメータ、原料ガスなどにより、様々な内部構造を有し、その内部構造は膜の摩擦特性と深い相関を示すことが予測される。本研究では、様々な内部構造を有する非晶質硬質炭素膜を成膜し、その内部構造の観点から膜の摩擦特性を調べた。ラマン分光分析から、非晶質炭素膜の内部構造をポリマーライク(PLC)、ダイヤモンドライク(DLC)、グラファイトライク(GLC)の三つの構造に分類し、摩擦特性を調べた結果、DLC構造を有する炭素膜がもっとも高い摩擦係数を示し、PLC、GLC構造になるにつれ摩擦係数は減少することがわかった。また、膜の硬さと摩擦係数の関係を調べた結果、DLC⇔PLC、DLC⇔GLC間に異なる二つの正の相関があり、膜の摩擦特性は摩擦界面に働くせん断力が主な支配因子であることを明らかにした。さらに、膜の構造の違いにより、摩擦時に摩擦界面に生成される主な化学種が異なり、

摩擦係数に大きな影響を与えることが新たにわかった。最も硬度の高いDLC 構造の膜の場合、摩擦界面が最も酸化されており、摩擦係数が高い傾向を示した。同じ硬度を有するPLC構造とGLC構造の膜では、PLC 構造の膜がGLC 構造の膜よりも高い摩擦係数を示した。これはGLC構造の膜の場合、摩擦界面において層状構造によるせん断強度の低下とC=C 結合の酸化が少ないことが原因であると考えられる。

(2) イオン注入法を用いた基板上へのグラフェンの直接合成

近年炭素の sp^2 結合により平面上に六角形に配列した炭素原子からなる二次元分子であるグラフェンがユニークな機械的・電気的特性を持つことから注目を集めている。これまでにいくつかのグラフェン合成手法が提案されており、その中で基板上に形成した Ni 薄膜に炭素イオンを注入しその後アニールして表面にグラフェンを析出させるプラズマイオン注入法は大面積・自由形状表面に適用可能という利点がある。本研究ではプラズマイオン注入法を用いて触媒金属であるニッケルの膜厚および炭素イオン注入の条件をパラメータとしてグラフェンを合成し、膜質を様々な観点から評価して、最終的にはグラフェンをシリコン基板に直接合成する条件を最適化することを目標とする。また、シリコン基板に直接合成したグラフェンの層数及び欠陥の制御を目指して研究を行った。その結果、ニッケルの膜厚および炭素イオンの注入パラメータを制御することによりニッケルの凝集構造を変化させ、グラフェンをシリコン基板の全面にわたって直接合成することに成功した。また、炭素イオン注入時間と合成されるグラフェンの層数の間には正の相関があること、ニッケルの膜厚が薄い場合はニッケルが蒸発し、グラフェンが合成されないことが分かった。また、ニッケルの膜厚が厚い場合はニッケルの注入時間が延びるほどホール状凝集が起きやすくなり、グラフェンの合成が促進されるが、注入時間が短くホール状凝集が少ないとグラフェンが合成されないことがわかった。

(3) グラフェン膜のマクロスケール摩擦特性に関する研究

本研究では、大気環境下において、相手材を非晶質硬質炭素膜を成膜した鋼球とし、グラフェン膜の摩擦特性を調べた。グラフェン膜を鋼球と摩擦した場合、グラフェン膜が急速に摩滅し、潤滑性を示さないが、非晶質硬質炭素膜を成膜した鋼球と摩擦した場合にはグラフェン膜は高い潤滑性を示すことがわかった。また、PLC 構造の非晶質硬質炭素膜を成膜した鋼球で摩擦した場合、他の構造の膜(DLC と GLC 構造)を成膜した鋼球を用いた場合に比べて、最も優れた摩擦特性を示すことがわかった。PLC 構造の鋼球と摩擦した場合は、グラフェン膜の層構造がダメージを受けながらも維持されたのに対し、DLC, GLC 構造の膜を成膜した鋼球で摩擦した場合は、グラフェン膜は分離した D ピークと G ピークを有する非晶質炭素膜へと変質することが原因であることを明らかにした。PLC 構造の膜と摩擦した場合には、PLC 膜が剥離し、剥離した PLC 膜がグラフェン膜の摩耗痕中に点在しており、これが最も摩擦係数が低くなった要因である可能性が高いことがわかった。

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

通常の液体潤滑膜が使えない微小電気機械システム(MEMS)の作動安定性・耐久性や磁気ディスクの画期的記録密度の向上、超微小金型の離形性・耐久性の改善などのために高強度かつ(サブ)ナノメートルスケールの厚さを有する極薄固体潤滑保護膜が求められている。従来の固体潤滑膜である非晶質硬質炭素膜では、その膜厚がナノメートルスケールになると膜の密度が低下し、すぐれた機械的強度が失われる。そこで、極薄かつ高強度、低摩擦、極薄の全く新しい固

体潤滑保護膜が求められている。本研究の成果は、超微小金型、磁気ディスク、摺動部を有するあらゆるマイクロ・ナノ微小電気機械システム・マイクロタービンの高耐久化や作動安定性のための極薄固体潤滑保護膜として応用が大いに期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究室は、表面工学、薄膜工学の観点から機械要素の耐久性を改善するための表面改質、表面処理を行っている。特に、炭素系薄膜を用いた機械要素表面の低摩擦化、長寿命化を目指している。炭素系薄膜はドライ条件（乾燥摩擦）でのトライボロジー特性が優れ、油による潤滑が使えない宇宙分野やマイクロ・ナノ機械の固体潤滑膜として期待される。そのためには、薄膜の厚さが非常に薄い極薄固体潤滑保護膜の開発が必要になる。また、産業界への応用のためには、大気環境下における優れたトライボロジー特性の発現が必須である。我々は、特殊環境下におけるグラフェンの超低摩擦性を発見したが、さらなる産業界への応用を目指して、大気環境下におけるグラフェンの超低摩擦特性の発現に関する研究課題に至った。本基礎研究をベースに、極薄潤滑保護膜としてのグラフェン膜の産業界への応用を目指して、引き続き研究を行っていきたいと考えている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【特許】

- 1) 崔, 松村, 摩擦構造体及びこれを用いた摩擦方法、特願2018-139978 (2018.7.26)

【論文】

- 1) 石川, 崔, The effect of microstructure on the tribological properties of a-C:H films, Diamond and Related Materials, Vol. 89 (2018) pp. 94-100.
- 2) 大西, 崔, Macroscale friction properties of graphene film slid against a-C:H films with different microstructure, 投稿中.

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの (<https://sites.google.com/site/jhchoiut/jka>)

Graphene Synthesis using Plasma Based Ion Implantation

Chouhuh Nanyama, Kenji Ishimura and Junho Choi*
Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
*Corresponding author: (choi@mech.t.u-tokyo.ac.jp)

Graphene has been receiving attention for its unique characteristic and widespread application since its discovery. Several methods have been proposed to produce graphene, and ion implantation method has been reported to have advantage of large controllability of number of graphene layer, but it is not applicable to large area and three-dimensional targets. In this study, we report a new method, PBII, for graphene synthesis directly on SiO₂ substrate, which is compatible to large and three-dimensional surfaces.

Introduction

- Graphene and its synthesis
- There are several synthesis methods, and ion implantation method can control the layer number of graphene, but has disadvantage of weak controllability.
- Bipolar PBII method

Results & Discussion

- Thick Ni film (100nm)
- Black spots were formed on the Ni film. Scanning G and 2D peaks which suggest the synthesis of multilayer graphene were observed on the spots (Fig.6.2).
- Atomic Force Microscopy (AFM) observation revealed that the black spots are holes formed on the Ni film during annealing.
- Thin Ni film (50nm)
- Ni formed island-like structure by annealing, and 2D peak was observed on both Ni island and exposed substrate (Fig.6.3).
- Ni formed and films holes during annealing, and graphene synthesis starts from the holes. Ni film connects each other and constitutes island-like structure when the Ni film is thin, graphene is synthesized not only on the exposed SiO₂ surface but on the Ni surface.
- After chemical etching of 50nm Ni film
- Graphene peak was confirmed throughout the substrate after etching away Ni film (Fig.6.5), which suggest graphene is synthesized in the interface between nickel and substrate, that is, graphene is synthesized directly on the SiO₂ substrate.
- Raman spectra of synthesized graphene
- It is clearly observed that G band intensity is higher than D band intensity.

Experimental

- Synthesis process
- Graphene synthesis process
- Synthesis conditions
- Si film thickness: 50 nm and 100 nm
- Pressure: 0.1 Pa
- Implantation voltage: 25 kV
- Implantation time: 5.0 s
- Post-annealing temperature: 800 °C
- Annealing time: 5 h

Conclusions

Graphene films were successfully synthesized using PBII method. Furthermore, it was found that graphene film can be synthesized not only on the Ni film surface, but also at the interface between Ni film and SiO₂ substrate by controlling the Ni film thickness and negative pulse voltage. By chemical etching of the Ni film, we can obtain graphene film directly on SiO₂ substrate without transfer process.

Low Frictional Characteristics of Graphene Films in Air Environment

Naoki Oishi and Junho Choi*
Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
*Corresponding author: (choi@mech.t.u-tokyo.ac.jp)

Macro-scale ball-on-disk tribological friction tests were carried out using steel balls coated with hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films as the counterface for graphene films, to open up a wider variety of IPRs. The a-C:H films coated on the steel balls can be classified into three categories depending on their microstructure: PDC (polymer-like carbon), DCC (diamond-like carbon), and GDC (graphite-like carbon) films. Our study showed that the friction characteristics of graphene is strongly dependent on the microstructure characteristics of the a-C:H films coated on the steel balls. In comparison to the uncoated steel balls, the balls coated with any type of a-C:H film lead to much reduced wear, and the lowest friction coefficient is realized using the PDC-obtained a-C:H film.

Introduction

- The studies on the frictional properties of graphene as a solid lubricant have mainly focused on nano- and micro-scale.
- Recently, the understanding of friction on the macroscale has also advanced, and the dependence on the counterface material, ambient atmosphere, and contact load has been studied.
- Brownwell et al. showed that the friction properties of graphene are much superior in a humid atmosphere compared with those in dry nitrogen, and further improve as the friction level increases. It is generally believed that adsorbate absorption of atmospheric water occurs near the graphene defects created by friction, and the graphene surface is stabilized as the sp² carbon bonds are terminated by C-H or C-OH bonds.
- This study aims to clarify the friction characteristics of graphene against various types of a-C:H films with different microstructures as the counterface material.

Results & discussion

- Figure 7.1 shows the typical tribological images of the wear tracks on graphene, and the friction coefficient as a function of Ar₂ or N₂ atmosphere.
- Whereas a high friction coefficient is exhibited by the bare steel ball because of the abrasion of the graphene film, low friction values are observed for the steel balls coated with the various a-C:H films. Each friction coefficient gradually increased after the test started when because stable at a certain value, being the lowest for the PDC-obtained a-C:H film, followed by the GDC, then DCC-obtained films.

Experimental

- Graphene films
- The multilayer graphene films (Graphene Supermarket Inc.) which were synthesized on a silicon oxidation substrate on which nickel film was evaporated. The thickness of the nickel film and silicon oxide layer were 400 nm and 285 nm, respectively.
- Amorphous carbon films as a counterface
- The a-C:H films as a counterface were deposited on the surface of bearing steel balls using the plasma based ion implantation and deposition (PBII) method (Fig. 1).
- The a-C:H films with the three kinds of microstructure—polymer-like carbon (PDC), diamond-like carbon (DCC), and graphite-like carbon (GDC)—were prepared by controlling the applied negative pulse voltage on the range of -0.5 and -10.0 kV during the film deposition.

Conclusions


Graphene films used as a solid lubricant by the deposition of a-C:H films on the steel ball counterface. Especially, when a PDC structure of a-C:H films is used, a lower friction coefficient was obtained compared with the DCC and GDC-obtained films. If the PDC a-C:H film is used, the structure of graphene is more crystalline maintaining the layer structure during the sliding. On the other hand, if the DCC or GDC-obtained film is used, the graphene film changes into nano-crystalline amorphous carbon. The PDC a-C:H film has a higher degree of oxidation on the surface in comparison with the DCC and GDC films, and it is considered that the termination of active species generated during the sliding by oxygen groups is one of the factors leading to low friction.

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

The effect of microstructure on the tribological properties of a-C:H films

(<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.009>)


Diamond & Related Materials 89 (2018) 94–100



Contents lists available at ScienceDirect

Diamond & Related Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/diamond



The effect of microstructure on the tribological properties of a-C:H films

Takumi Ishikawa, Junho Choi*

Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

A B S T R A C T

The tribological properties of a-C:H films were investigated from a microstructural point of view. The microstructures of a-C:H films (i.e., diamond-like, polymer-like, and graphite-like structure) were analyzed by Raman spectroscopy. Friction tests were conducted under controlled relative humidity. At low humidity condition, diamond-like-structured film having a high hardness shows a high friction coefficient due to the surface chemistry dominated by iron oxides from the counterface, and the friction coefficient decreases as the structure of a-C:H film becomes more polymer-like or graphite-like. At a higher humidity condition, the friction behavior of a-C:H film against steel ball is a trade-off of the effects of iron oxide formation and water lubrication. The friction coefficient increases by the formation of abundant iron oxides and simultaneously decreases by the water lubrication, resulting in an almost constant friction coefficient except for the highly polymer-like carbon film, whose friction coefficient increased with increasing relative humidity.

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京大学大学院工学系研究科

(トウキョウダイガクダイガクインコウガクケイケンキュウカ)

住 所： 〒113-8656

東京都文京区本郷7-3-1

担 当 者： 准教授 崔 竣豪(チェ ジュンホ)

担 当 部 署： 機械工学専攻(キカイコウガクセンコウ)

E - m a i l: choi@mech.t.u-tokyo.ac.jp

U R L: <https://sites.google.com/site/jhchoiut/>